



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-270830

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

(51)Int.Cl.

C01G 3/00  
B01J 19/08  
C01G 1/00  
C01G 29/00  
C30B 23/08  
C30B 25/06

(21)Application number : 04-097216

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 24.03.1992

(72)Inventor : WATABE YUKIO

**(54) PRODUCTION OF VAPOR DEPOSITED FILM AND APPARATUS FOR PRODUCTION OF VAPOR DEPOSITED FILM****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the vapor deposited film which has excellent electrical characteristics and has a good film shape without formation of particles by blowing an atmosphere gas for vapor deposition to a target surface by a laser vapor deposition method, thereby depositing the thin film of a ceramic compd. on a substrate.

CONSTITUTION: The atmosphere gas for vapor deposition is blown to the surface of the target having the same compsn. or nearly the same compsn. as the compsn., in metallic ratios, of the desired thin film of the ceramic compd. in the method for depositing the thin film of the ceramic compd. on the substrate by irradiating the target with an energy beam. The oxide superconducting thin film which has the extremely good electrical characteristics, for example, an extremely high superconduction transition temp. and critical current density, etc., and has the good film shape without formation of the particles is obtd. by the process for production of the vapor deposited film. The formation of the laminated films of the oxide superconducting thin film is therefore, possible and since this film can be made into a device, the thin film is extremely useful for industry.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-270830

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|-----------|----|--------|
| C 0 1 G 3/00             | Z A A |           |    |        |
| B 0 1 J 19/08            |       | F 7310-4G |    |        |
| C 0 1 G 1/00             |       | S         |    |        |
| 29/00                    | Z A A |           |    |        |
| C 3 0 B 23/08            |       | 9040-4G   |    |        |

審査請求 未請求 請求項の数6(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-97216

(22)出願日 平成4年(1992)3月24日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 渡部 行男

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

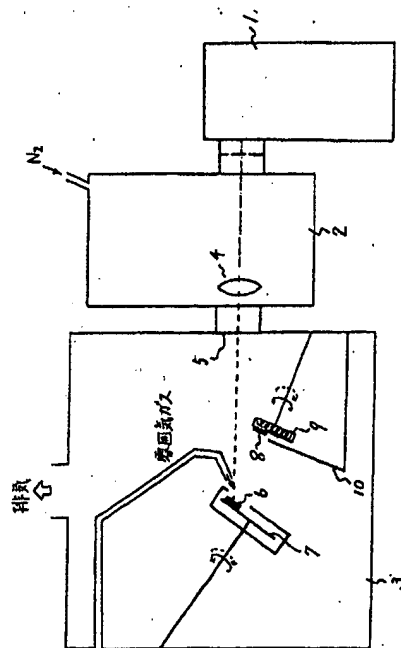
(74)代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54)【発明の名称】 蒸着膜作製法および蒸着膜作製装置

(57)【要約】

【構成】 目的とするセラミック化合物薄膜の金属比と同一組成またはほぼ同じ組成のターゲットにエネルギービームを照射して基板上にセラミック化合物薄膜を堆積させる方法において、ターゲットの表面に蒸着雰囲気ガスを吹き付けることを特徴とする蒸着膜作製法およびそのための装置。

【効果】 極めて良好な電気特性、例えば極めて高い超伝導転移温度や臨界電流密度等を有し、かつ粒子の生成のない良好な膜形状をする酸化物超伝導薄膜が得られるため、酸化物超伝導薄膜の積層膜を形成し、デバイス化することがすることが可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 目的とするセラミック化合物薄膜の金属比と同一組成またはほぼ同じ組成のターゲットにエネルギービームを照射して基板上にセラミック化合物薄膜を堆積させる方法において、ターゲットの表面に蒸着雰囲気ガスを吹き付けることを特徴とする蒸着膜作製法。

【請求項2】 ターゲットの原料が、(a)少なくとも一種類の希土類元素、(b)少なくとも一種類のアルカリ土類金属および(c)少なくとも一種類の遷移金属元素を主成分とする酸化物である請求項1記載の蒸着膜作製法。

【請求項3】 ターゲットの原料が、(a)少なくとも一種類の希土類元素、(b)少なくとも一種類のアルカリ土類金属および(c)少なくとも一種類の遷移金属元素を主成分とする酸化物を焼結したのち粉碎した粉末である請求項1記載の蒸着膜作製法。

【請求項4】 蒸着雰囲気ガスが酸素、または酸素と不活性ガスを含有するものである請求項1記載の蒸着膜作製法。

【請求項5】 エネルギービームが紫外レーザー光である請求項1記載の蒸着膜作製法。

【請求項6】 ターゲットにエネルギービームを照射して基板上に薄膜を堆積させる蒸着膜作製装置において、ターゲットの表面に蒸着雰囲気ガスを吹きつける手段を設けていることを特徴とする蒸着膜作製装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ターゲットにエネルギービームを照射して蒸発させ、所定の基板上に金属成分及び酸素等からなるセラミック化合物薄膜を堆積させる方法に関し、特に、通常レーザー蒸着法として知られている方法を用いてセラミック化合物薄膜を堆積させる方法に関する（例えば、特開平2-17685号公報、Applied Physics Letters, 第54巻, No. 11 第861-863頁、参照）。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、超伝導遷移温度 ( $T_c$ ) が80K以上である超伝導金属化合物薄膜は一般に公知であり、その成分は例えばイットリウム等の希土類元素、バリウム等のアルカリ土金属、銅および酸素を主成分とするものである。また、超伝導金属化合物薄膜の超伝導特性を変えるために、もとの結晶構造は保ったままで故意にこれらの元素の一部を他の元素で置換することも行われている。

【0003】 このような超伝導金属化合物薄膜は、反応性蒸着法、反応性MBE法、反応性スパッタリング法等により作製されている。この場合、所望の組成を有する薄膜を基板上に堆積した後、熱処理を施して所望の超伝導相を形成しているが、この方法では膜形状等に問題が

し、かつ基板を加熱することにより、後からの熱処理を施すことなく所望の超伝導相を形成することが行われている。この方法には基板まわりの雰囲気ガスを自由に選択することのできるレーザー蒸着法が有用であり、研究が活発化してきている。また、レーザー蒸着法は、他の金属元素と低沸点元素 (N, P, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I) との化合物からなるセラミック薄膜、他の酸化物薄膜やカルコゲナイド薄膜の作製にも適用されつつある。

【0004】 レーザー蒸着法、特にレーザーアブレーションといわれる方法では、大きなレーザー密度を持ったレーザーパルスをターゲットに照射することによりターゲット材料を蒸発させて、基板上にターゲット組成に近い組成を有する薄膜を作製することができる。図2は、レーザー蒸着装置の一例を示す概略模式図である。図2を用いてレーザー蒸着装置を説明しながらレーザー蒸着法についてより詳しく説明する。

【0005】 エキシマレーザー発生装置1からの紫外光は、窒素バージされた光学ボックス2及び真空槽の窓5を通過して真空槽3内に入射される。この紫外光は、光学ボックス内に配置された集光レンズ4によりターゲット手前に集光されターゲット6に照射される。通常、集光レンズの材料としては、人工石英が用いられ、真空槽の窓材としては、1気圧の圧力差を支える程度の厚みを有する人工石英単結晶、 $MgF_2$  単結晶、サファイア等が用いられる。ターゲットに照射された光は、ターゲット表面を局所的に短時間加熱する（例えば、エキシマレーザーではパルス幅10~30nsecが一般的である。）。この加熱を受けターゲット表面から蒸発が始まり、ターゲット材料がターゲットに対向して配置された基板8に向かって放出され、基板上に堆積される。レーザー蒸着装置のターゲットホルダー7は回転可能であることが好ましく、場合によってはターゲットホルダーに複数のターゲットを配置し、各ターゲット自身を回転させるとともに異なったターゲット間の位置交換が可能であるような機能を有していてもよい。基板ホルダー9は、通常回転可能であり、加熱機能を有している。実際に酸化物超伝導薄膜を作製するときには、真空槽には酸素などの酸化ガスをガス導入口から供給する。また、ターゲットと基板ホルダーの間には通常シャッター10が設けられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このようなレーザー蒸着法によると極めて良好な電気特性例えば、極めて高い超伝導転移温度や臨界電流密度等を有する酸化物超伝導薄膜が得られることが報告されているが、従来のレーザー蒸着法では、得られる酸化物超伝導薄膜表面に粒子が生成し散在してしまうため、積層膜を形成してデバイス化するのには不適當であった。このためレーザー蒸着法

究には普及してはいなかった。

【0007】本発明者は、レーザー蒸着法によるセラミック薄膜上の粒子の生成原因は、エネルギービーム照射時にターゲット表面が局所加熱され、それが急冷される時に形成されるターゲットの柱状隆起物（ツララ状）からの飛散物と考えた。しかし、ターゲットの柱状隆起物自体の大きさは数百mmのオーダーであり、これ自体が飛散物の原因とは考えがたいが、柱状隆起物は極めて複雑で微細な構造を有しており、この構造が分解するため飛散物が発生すると考えられる。

【0008】これは、電子分光測定によるとターゲット表面のレーザー照射部の酸素が減少していることや、蒸着雰囲気ガス中の酸素分圧が極端に低くなるとターゲットの劣化が著しくなり成膜される薄膜の形状が悪化したり、短時間のレーザー照射で蒸着速度が極端に低下することから、ターゲット表面が加熱されて酸素（酸化物の場合）の脱離が起こり構造が脆くなることが一因であると考えられる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の問題点について解明すべく鋭意検討したところ、ターゲット表面のレーザー照射部を局所的に高酸化雰囲気にすることにより、粒子の生成を妨げ、膜形状を改善できることを見出し本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は、目的とするセラミック化合物薄膜の金属比と同一組成またはほぼ同じ組成のターゲットにエネルギービームを照射して基板上にセラミック化合物薄膜を堆積させる方法において、ターゲットの表面に蒸着雰囲気ガスを吹き付けることを特徴とする蒸着膜作製法およびターゲットにエネルギービームを照射して基板上に薄膜を堆積させる蒸着膜作製装置において、ターゲットの表面に蒸着雰囲気ガスを吹きつける手段を設けていることを特徴とする蒸着膜作製装置に存する。

【0010】結晶構造がペロブスカイトの構造に類似している希土類元素、一種類のアルカリ土金属、遷移金属元素からなる酸化物のうち $YBa_2CuO_7$ 型（123構造）と称される結晶構造を持つ物質や $(Ln, M)_2CuO_4$ （ $Ln$ は希土類元素を示し、 $M$ はアルカリ土金属を示す。）型（2-14構造）と称される結晶構造を持つ物質が多く知られている。これらの物質は希土類元素や銅を他の元素で置換しても、電気特性は変化することがあるが蒸着特性はほとんど変化しないことが知られている。例えば $YBa_2CuO_7$ 型の酸化物は、希土類元素や銅を他の元素で置換すると適正基板温度には数十度の差があるものの蒸着条件はほぼ同じである。したがって、本発明の蒸着方法は、これらの種々の物質のレーザー蒸着にも十分有効である。また、このことは、例えば $Bi_2Sr_2Ca_{(n-1)}Cu_nO_{(2n+4+d)}$ （ $n$ は1、2または3であり、 $d$ は $0 < d < 1$ である。）で示される $Bi$ 系銅酸化物超伝導体でも同様である。さらに、本発明の蒸

着方法は、酸素を含む酸化物だけでなく酸素以外の窒素等の低沸点元素を含む多くのセラミック薄膜作製にも十分な効果があると考えられる。

【0011】本発明においては、上述したような目的とするセラミック化合物薄膜の金属比と同一組成またはほぼ同じ組成のターゲットを用いる。本発明は、上述したようなセラミック化合物薄膜をレーザー蒸着法により作製する方法において、ターゲットの表面に蒸着雰囲気ガスを吹き付けることを特徴とする。

【0012】蒸着雰囲気ガスとしては、目的とするセラミック化合物薄膜の成分元素ガス、例えば酸素、あるいは窒素等の低沸点元素ガスが挙げられる。また、酸素を用いる場合は、オゾンや二酸化窒素等の高酸化性ガスをもちいることにより効果を高めることもできる。さらに、上記の成分元素ガスをヘリウム、アルゴン、ネオン等の不活性ガスと混合して用いてもよい。この場合、不活性ガスを成分元素ガスに対して二倍以上混合すると目的とするセラミック化合物薄膜の組成がずれたり、薄膜の形状が悪化したりするため好ましくない。

【0013】蒸着雰囲気ガスをターゲットの表面に吹き付ける方法としては、ターゲット表面のエネルギービーム照射部に十分蒸着雰囲気ガスが吹き付けられる方法であれば特に限定されず、通常は、例えば図1に示した装置のように蒸着雰囲気ガス照射ノズルをターゲット表面近傍に設けて吹き付ける。ノズルの噴出口を狭くして蒸着雰囲気ガスをビーム状に絞って吹き付けても、広くしてターゲット表面のエネルギービーム照射部を覆うように吹き付けてもよい。また、ノズルの噴出口を二つに分ける、またはノズルを二つ設ける等により、一方をターゲットに向け、他方を基板に向けていてもよい（図3）。この場合、必要によっては二つのノズルから吹き付ける蒸着雰囲気ガスの組成は異なってもよい。さらに、ターゲット表面の蒸着雰囲気ガス圧がより効果的に高くなるような手段を設けてもよい。例えば、図5に示したターゲットホルダーや図1、図3および図4に示した装置のシュラウド11もこの効果を有している。

【0014】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えないかぎり実施例により限定されるものではない。

比較例1

純度99.9%の $YBa_2CuO_7$ の粉末を室温で2トンの圧力を加えてプレスした後、空气中で950℃で10時間焼結して、 $YBa_2CuO_7$ の焼結体ターゲットを作製した。

【0015】図2に示したレーザー蒸着装置を用いて基板上に $YBa_2CuO_7$ 薄膜を作製した。基板とターゲット間の距離は8cmとした。ターゲットは室温に保持したターゲットホルダーに銀ペーストで固定した。基板を750℃以上に加熱し、真空槽内の圧力を $4 \times 10^{-6}$  t

orr以下にした後、酸素ガスを基板から約15cm離れたノズルから流量150sccmで80mtorrになるように導入した。この状態では基板の周りは他よりもやや酸素圧が高くなっており、また、基板とターゲットはほぼ対向して配置されているので、ターゲット表面には拡散していく酸素ガスのみが到達している。この状態でレーザーからの出射出力をパルス当り250mJ、2Hzで運転した。ターゲット上のレーザー照射部におけるパルス当りの平均エネルギー密度は約2.0J/cm<sup>2</sup>であった。蒸着時間は4分であった。

【0016】形成されたYBa<sub>2</sub>CuO<sub>7</sub>薄膜は、膜厚が約3000Åであり、図6に示すように数mmの粒子(最大のものは10mm程度)と1mm程度の粒子が散在していた。

#### 比較例2

真空槽内に酸素ガスを基板から約15cm離れたノズルから流量150sccmで150mtorrになるように導入したこと以外は比較例1と同様にしてYBa<sub>2</sub>CuO<sub>7</sub>薄膜を作製した。

【0017】比較例1と比べて、YBa<sub>2</sub>CuO<sub>7</sub>薄膜の形状は改善されていたものの、蒸着速度は著しく低下し(約半減)、薄膜組成のターゲット組成からのずれも大きかった。

#### 実施例1

図1に示したレーザー蒸着装置を用いて基板上にYBa<sub>2</sub>CuO<sub>7</sub>薄膜を作製した。基板とターゲット間の距離は8cmとした。比較例1と同様にして製造したターゲットを室温に保持したターゲットホルダーに銀ペーストで固定した。基板を750℃以上に加熱し、真空槽内の圧力を4×10<sup>-6</sup>torr以下にした後、酸素ガスをターゲットから約2cm離れたノズルから流量150sccmで80mtorrになるように導入した。この状態でレーザーからの出射出力をパルス当り250mJ、2Hzで運転した。ターゲット上のレーザー照射部におけるパルス当りの平均エネルギー密度は約2.0J/cm<sup>2</sup>であった。蒸着時間は4分であった。

【0018】形成されたYBa<sub>2</sub>CuO<sub>7</sub>薄膜は、膜厚が約3000Åであり、蒸着速度は比較例1と同程度であったが、図7に示すように2mm程度の粒子が散在する

程度であり、粒子の数も減少しており、膜形状は比較例1と比べて明らかに改善されていた。また、蛍光X線による組成分析では、薄膜組成のターゲット組成からのずれは20%以内に抑えられていた。

#### 【0019】

【発明の効果】本発明は、極めて良好な電気特性、例えば極めて高い超伝導転移温度や臨界電流密度等を有し、かつ粒子の生成のない良好な膜形状をする酸化物超伝導薄膜が得られるため、酸化物超伝導薄膜の積層膜を形成することが可能であり、デバイス化することができるため、工業上極めて有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のレーザー蒸着装置の一例を示す概略模式図。

【図2】 従来のレーザー蒸着装置の一例を示す概略模式図。

【図3】 本発明のレーザー蒸着装置の他の例を示す概略模式図。

【図4】 本発明のレーザー蒸着装置のその他の例を示す概略模式図。

【図5】 本発明のレーザー蒸着装置に用いることのできるターゲットホルダーの一例を示す概略模式図。

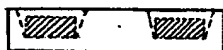
【図6】 本発明の比較例1で得られたYBa<sub>2</sub>CuO<sub>7</sub>薄膜の粒子の構造を示す写真。

【図7】 本発明の実施例1で得られたYBa<sub>2</sub>CuO<sub>7</sub>薄膜の粒子の構造を示す写真。

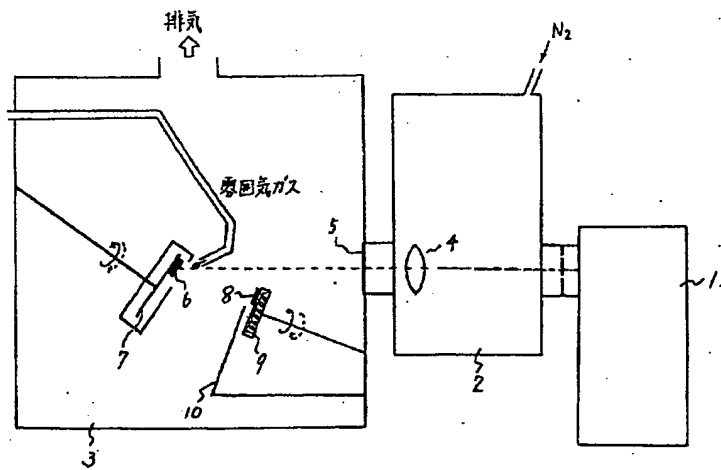
#### 【符号の説明】

- 1 エキシマレーザー発生装置
- 2 光学ボックス
- 3 真空槽
- 4 集光レンズ
- 5 紫外光透過窓
- 6 ターゲット
- 7 ターゲットホルダー
- 8 基板
- 9 基板ホルダー
- 10 シャッター
- 11 シュラウド

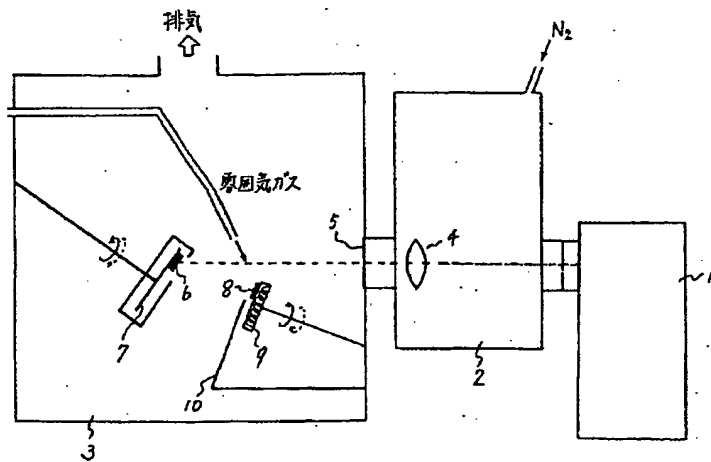
【図5】



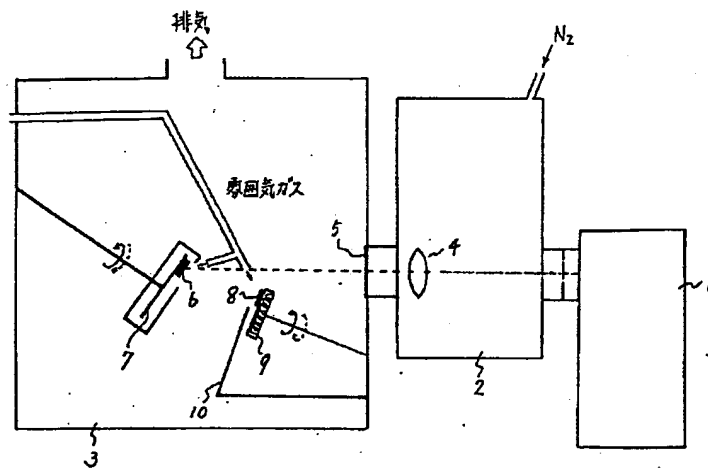
【図1】



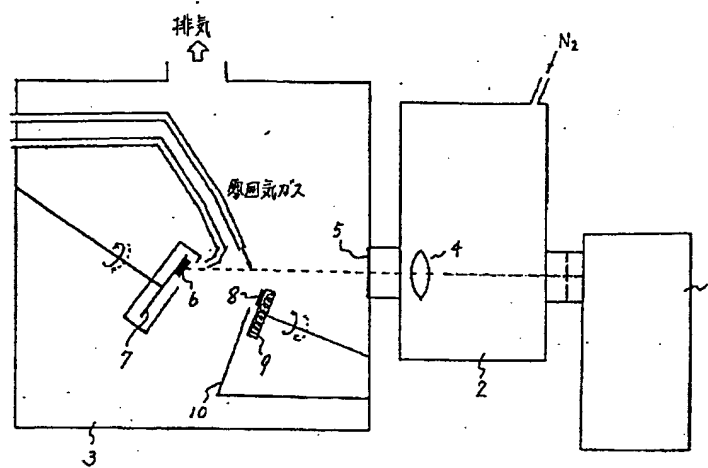
【図2】



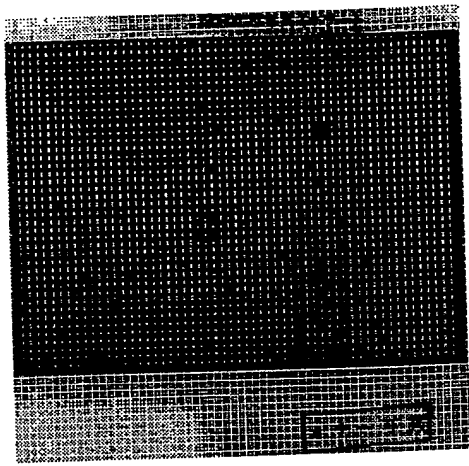
【図3】



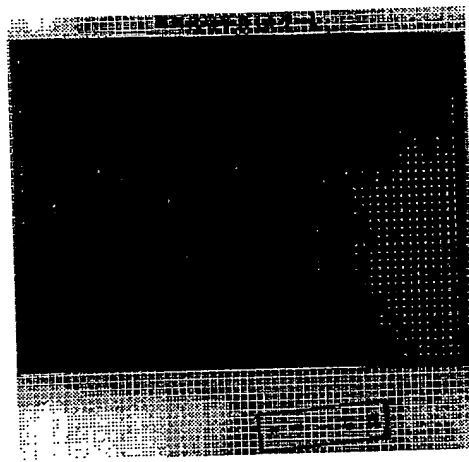
【図4】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5  
C 3 0 B 25/06

識別記号

庁内整理番号  
9040-4G

F I

技術表示箇所